

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42879

(P2002-42879A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-225482 (P2000-225482)

(22) 出願日 平成12年7月26日 (2000.7.26)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 天野倉 仁

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 園部 宏幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 上原 秀秋

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質ワニス、これを用いた高分子電解質、複合電極、高分子電解質エレメント又は電気化学的デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさない高分子電解質ワニス、高分子電解質、界面抵抗が低い複合電極、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れる高分子電解質エレメント、複合電極並びに高分子電解質と電極との接着性が優れる電気化学的デバイスを提供する。

【解決手段】 (A) 電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び (B) 電解質塩を含有してなる高分子電解質ワニス、この高分子電解質ワニスを架橋してなる高分子電解質、この高分子電解質ワニスを、負極材又は正極材上で架橋してなる複合電極、この高分子電解質ワニスを支持体上に塗布、架橋してなる高分子電解質エレメント、この高分子電解質エレメントを、負極材又は正極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層してなる複合電極並びに前記高分子電解質を有する電気化学的デバイス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び (B) 電解質塩を含有してなる高分子電解質ワニス。

【請求項 2】 さらに (C) エチレン性不飽和結合を分子内に 1 個以上有する重合性化合物を含有してなる請求項 1 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 3】 電解液溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートである請求項 1 又は 2 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 4】 電解質塩が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である請求項 1、2 又は 3 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 5】 高分子の重量平均分子量が 10,000～3,000,000 である請求項 1、2、3 又は 4 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 6】 さらに光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有する請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の高分子電解質ワニスを架橋してなる高分子電解質。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の高分子電解質ワニスを、負極材又は正極材上で架橋してなる複合電極。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の高分子電解質ワニスを支持体上に塗布、架橋してなる高分子電解質エレメント。

【請求項 10】 請求項 9 記載の高分子電解質エレメントを、負極材又は正極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層してなる複合電極。

【請求項 11】 請求項 7 記載の高分子電解質を有する電気化学的デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質ワニス、これを用いた高分子電解質、複合電極、高分子電解質エレメント又は電気化学的デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は、3V 以上の高電圧が得られ、かつ、軽量及び高容量であるため、携帯電話、パソコン等の電子機器に使用されている。このリチウム二次電池は、正極及び負極間のイオン移動体として貫通孔をもつ多孔質高分子セパレーターに電解質塩を溶媒に溶かした電解質を含浸させた形態が用いられており、電解質の漏出を防ぐため、電池構造全体を重厚な金属容器でパッケージされている。

【0003】一方、固体電解質をイオン移動媒体として構成した固体電池は、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄膜化や積層形成、パッケ

ージの簡略化、軽量化に期待されている。特にイオン伝導性高分子化合物を用いた高分子固体電解質は、加工柔軟性を有するため電池との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができる等好ましい性質を有すると期待されている。

【0004】このような高分子固体電解質の試みとしては、P.V.Wrightによりポリエチレンオキサイドのアルカリ金属塩複合体がBritish Polymer Journal, 7, p319(1975)に報告されて以来、ポリエチレングルコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンエーテル系材料をはじめポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリホスファゼン、ポリシロキサン等を用いた高分子固体電解質が研究されている。

【0005】しかし、高分子固体電解質を用いて構成した電池は、有機溶媒からなる電解液を用いた場合と比べて、充放電電流密度が限定され、電気容量が小さいなどの課題を有している。その理由は、高分子固体電解質自身のバルク抵抗が有機溶媒からなる電解液と比べて大きく、かつ高分子固体電解質と電極材料との界面における界面抵抗が大きいためであると推察できる。

【0006】そのため、より電解液に近い状態を形成させることでイオン伝導度を向上させようとする試みが種々提案されている。例えば、米国特許第5296318号明細書には、高分子中に溶媒を大量に含有させたものはハイブリッド電解質として液体と固体との中間的な性質を有し、高いイオン伝導度を得ることができるということが記載されている。

【0007】しかしながら、上述した高分子電解質は、単にイオン導電率を向上させることはできたが外部応力に対する形状維持性、すなわち機械的強度が損なわれるといった問題があり、また、この高分子電解質は、高分子の溶液を塗布した後、液体溶媒を除去することにより形成するため、排出した有機溶媒が作業環境に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0008】一方、特開平11-149823には、ポリマーを有機溶媒中で合成した後ポリマ固相分だけを取り出し再び電解液に溶解してから高分子電解質を作製するという記載があるが、一度合成溶媒を取り除く工程を有するため排出した有機溶媒が作業環境に悪影響を及ぼす可能性がある。また、高分子電解質を作製するまでの時間が長くなり、生産性が悪くコスト高となるといった問題が生じる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】請求項 1 及び 2 記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさない高分子電解質ワニスを提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性が優れる高分子電

解質ワニスを提供するものである。

【0010】請求項4記載の発明は、請求項1、2又は3記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性が優れる高分子電解質ワニスを提供するものである。請求項5記載の発明は、請求項1、2、3又は4記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度が優れる高分子電解質ワニスを提供するものである。請求項6記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度に優れる高分子電解質ワニスを提供するものである。

【0011】請求項7記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさない高分子電解質を提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項8記載の発明は、界面抵抗が低い複合電極を提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項9記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れる高分子電解質エレメントを提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。

【0012】請求項10記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れる複合電極を提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項11記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、イオン伝導性、機械的強度、膜厚均一性、高分子電解質と電極との接着性が優れる電気化学的デバイスを提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び(B)電解質塩を含有してなる高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、さらに(C)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する重合性化合物を含有してなる前記高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、電解液溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートである前記高分子電解質ワニスに関する。

【0014】また、本発明は、電解質塩が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である前記高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、高分子の重量平均分子量が10,000～3,000,000である前記高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、さらに光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有する前記高分子電解質ワニスに関する。

【0015】また、本発明は、前記高分子電解質ワニス

を架橋してなる高分子電解質に関する。また、本発明は、前記高分子電解質ワニスを、負極材又は正極材上で架橋してなる複合電極に関する。また、本発明は、前記高分子電解質ワニスを支持体上に塗布、架橋してなる高分子電解質エレメントに関する。

【0016】また、本発明は、前記高分子電解質エレメントを、負極材又は正極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層してなる複合電極に関する。また、本発明は、前記高分子電解質を有する電気化学的デバイスに関する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、

(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

【0018】本発明の高分子電解質ワニスは、(A)電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び(B)電解質塩を含有してなる。

【0019】前記電解液溶媒としては、熱的及び電気化学的に安定なものであれば特に制限はなく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド等のエーテル化合物、ブチロラクトン、プロピロラクトン等のラクトン化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0020】前記高分子としては、通常の高分子合成から得られれば特に制限はなく、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド酸、ポリウレタン、ポリカーボネートジオール、不飽和脂肪酸で変性した高酸価アルキド樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体等のイオン伝導性高分子、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン系ラテックスなどが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0021】前記アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として共重合した樹脂が挙げられる。

【0022】上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘ

キシル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸オリゴエチレンオキシド、（メタ）アクリル酸オリゴプロピレンオキシド、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0023】（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステル以外の成分としては、例えば、スチレン、塩化ビニル等が挙げられる。

【0024】前記アクリル樹脂の合成は前記成分を溶媒中でアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により得ることができる。また、グリシジル基を有するアクリル樹脂に（メタ）アクリル酸エステルを反応させ、樹脂中に（メタ）アクリロイル基を含有させてもよい。

【0025】前記エポキシ樹脂としては、例えば、オクソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、テトラグリシジール-4、4-ジアミノフェニルメタンの少なくとも2個以上のエポキシ基及びフェノール性の水酸基を有する芳香族系エポキシ樹脂又は2級の水酸基を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0026】上記ノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、オクソクレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるノボラック型樹脂のフェノール性水酸基にアルカリの存在下にエピクロロヒドリンを反応させて得ることができる。また、場合によっては上記エポキシ樹脂中遊離のエポキシ基又は水酸基に不飽和カルボン酸を反応させ、樹脂中に（メタ）アクリロイル基を含有させてもよい。

【0027】上記不飽和カルボン酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸、 β -フリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 α -シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0028】前記ポリアミド酸は、例えば、テトラカルボン酸二無水物等の酸成分とジアミンとを溶媒中で開環重付加反応することにより得ることができる。

【0029】上記テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二

無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 1-0-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、スルホンジフタル酸無水物、*m*-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、*p*-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（4, (2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（4, (3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル）プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル）プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル）プロパン二無水物、1, 3-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0030】前記テトラカルボン酸二無水物の使用量は得られるポリアミド酸の透光性が低下しない量であることが好ましく、酸成分全体80モル%以下の量で使用する事が好ましい。

【0031】前記ジアミンとしては、特に制限はないが、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、メタフェニレンジアミンが好ましく挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0032】前記ポリウレタンとしては、通常のポリウレタンの合成から得られれば特に制限はないが、例えば、分子内に少なくとも2つの水酸基を有する化合物と分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物との反応によって得られる。

【0033】上記分子内に少なくとも2つの水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、カーボネート基が含有したポリカーボネートジオール等が挙げら

れ、高分子電解質にフィルム強度もたせる見地からはポリカーボネートジオールが好ましい。

【0034】上記ポリカーボネートジオールとしては、例えば、ダイセル化学工業(株)製商品名 PLACCEL CD シリーズ等が挙げられ、品種や性状によって CD-205、CD-208、CD-210、CD-220、CD-205PL、CD-208PL、CD-210PL、CD-220PL、CD-205HL、CD-208HL、CD-210HL、CD-220HL 等が挙げられる。

【0035】前記分子内に少なくとも2つのイソシアネートを有する化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、キシレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート等が挙げられる。

【0036】また、ポリウレタンの合成の際、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズ(II)、オクチル酸スズ(II)、ナフテン酸鉛などの金属酸化物等を加えてもよい。

【0037】前記高分子の重量平均分子量は10,000~3,000,000であることが好ましく、11,000~2,000,000であることがより好ましい。この重量平均分子量が10,000未満では支持体への塗布時にはじきが発生し、気泡が入り込むため成膜性が悪化する傾向があり、3,000,000を超えると塗リムラが発生し膜厚均一性が悪化する傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算したものである。

【0038】前記(B)電解質塩としては、例えば、無機酸、有機酸、無機塩、有機塩等が挙げられる。

【0039】上記無機酸及び無機塩としては、例えば、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、これらの無機酸を中和して得られる無機塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0040】前記有機酸及び有機塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、セチルスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、ポリ(ビニル)スルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、フェノールスル

ホン酸、フェノールジスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、2-スルホ安息香酸、3-ニトロベンゼンスルホン酸、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-イソプロピルベンゼンスルホン酸、スルホコハク酸、スルホグルタル酸、スルホアジピン酸、スルホピメリン酸、スルホスベリン酸、スルホアゼライン酸、スルホセバシン酸、2-スルホ-3-メチルエチルジカルボン酸等の有機酸、これらの有機酸を中和して得られる有機塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0041】また、無機塩、有機塩等の塩型電解質化合物のカチオンとしては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0042】上記カチオンは使用する用途によっては好ましい種類が異なり、本発明の高分子電解質ワニスを用いてリチウム電池を製造する場合には、例えば、添加する電解質塩としてリチウム塩を用いることが好ましい。特に、リチウム電池として利用する場合、広い電位窓を有することが必要であり、電解質塩として電気化学的に安定なリチウム塩であることが好ましく、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ であることがより好ましい。

【0043】前記(C)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する重合性化合物としては、光照射、電子線照射又は加熱によりラジカル重合するものであれば特に制限はなく、例えば、多価アルコール(エチレンオキシド又はプロピレンオキシドで変性したものでよい)に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン等)、グリンジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパントリグリンジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリンジルエーテルジ(メタ)アクリレート等)、多価カルボン酸(無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質(β -ヒドロキシエチ

ル(メタ)アクリレート等)から得られるエステル化合物、ウレタン骨格をもったウレタンジ(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0044】前記(A)電解液溶媒中で合成された高分子の溶液の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して、3~100重量部であることが好ましく、5~100重量部であることがより好ましい。この使用量が3重量部未満では膜の機械的強度が弱くなる傾向がある。

【0045】前記(B)電解質塩の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して、0.1~180重量部であることが好ましく、0.2~200重量部であることがより好ましい。この使用量が0.1重量部未満ではイオン導電率が充分でなく電池としての充放電容量が低下する傾向があり、200重量部を超えると高分子電解質の機械的強度が低下する傾向にある。

【0046】前記(C)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する重合性化合物の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して0~97重量部であることが好ましく、0~95重量部であることがより好ましい。この使用量が97重量部を超えると膜がもろくなる傾向がある。

【0047】本発明の高分子電解質ワニスには、必要に応じて光重合開始剤又は熱重合開始剤を添加してもよい。

【0048】上記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2'-ジメトキシ-1, 2'-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、2-ベンジル-2'-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0049】上記光重合開始剤の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して、0.01~15重量部であることが好ましく、0.02~10重量部であることがより好ましい。この使用量が0.01重量部未

満では架橋性が低下する傾向があり、15重量部を超えると露光の際に材料の表面での光吸収が増大し、充分な硬度が得られなくなる傾向がある。

【0050】前記熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル及びその誘導体、ヒドロペルオキシド及びその誘導体、クミルペルオキシド及びその誘導体等のジアルキル(アリル)ペルオキシド類、ジアセチルペルオキシド及びその誘導体等のジアシルペルオキシド類、ペルオキシケタール類、ペルオキシエステル類、ペルオキシカルボナート類等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等の公知の熱重合触媒が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0051】上記熱重合開始剤の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して0.01~12重量部であることが好ましく、0.02~10重量部であることがより好ましい。この使用量が0.01重量部未満では熱硬化が充分でなく膜強度が低下する傾向があり、10重量部を超えると高分子電解質の経日安定性が悪化する傾向がある。

【0052】本発明の高分子電解質ワニスには、アルミナ、シリカ、タルク、硫酸バリウム等の微粒状充填剤、ビクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤を含有させてもよい。

【0053】本発明の高分子電解質は、例えば、前述した材料を混合した高分子電解質ワニスを被着体に塗布後、光照射、電子線照射、加熱等して架橋することによって得ることができる。

【0054】上記塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、スピンコートダイコート、バーコート、スレーコート等の公知の方法で行うことができる。

【0055】前記光照射等の露光の際用いられる活性光線としては、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド等が挙げられる。上記露光量は、5 mJ/cm²以上であることが好ましく、15 mJ/cm²以上であることがより好ましく、25 mJ/cm²以上であることが特に好ましい。この露光量が5 mJ/cm²未満では架橋が充分に進行せず、膜強度が低下する傾向がある。

【0056】前記電子線照射は、例えば、50 keV以上で照射時間0.01~60秒間程度照射することができる。この照射時間が0.01秒未満では架橋が充分に進行せず、膜強度が低下する傾向があり、60秒を超えると架橋が充分に進行せず、膜強度が低下する傾向がある。上記電子線照射に使用する装置としては、例えば、走査型、非走査型等が挙げられ、さらには、エリアビーム型、エレクトロカーテン型、ブロードビーム型等がある。

【0057】前記加熱の温度は、20~250℃である

ことが好ましく、30～200℃であることがより好ましく、40～150℃であることが特に好ましい。この温度が20℃未満では架橋が十分に進行せず、膜強度が低下する傾向があり、250℃を超えると高分子電解質層中の液体溶媒が揮発してイオン導電性が低下する傾向がある。

【0058】前記加熱の時間は、5秒間～120分間であることが好ましく、5～90分間行なうことがより好ましい。この時間が5秒間未満では架橋が十分に進行せず、膜強度が低下する傾向があり、120分間を超えると高分子電解質層中の液体溶媒が揮発してイオン導電性が低下する傾向がある。何れにしても加熱条件は、熱硬化性、熱による不溶性、液体溶媒の揮発性、膜強度、イオン導電性等のバランスから調整できる。

【0059】本発明の高分子電解質の厚みは、用途により異なるが、1～1000μmであることが好ましく、2～500μmであることがより好ましく、3～300μmであることが特に好ましい。この厚みが1μm未満では工業的に塗工困難である傾向があり、1000μmを超えると作製した電池の充放電特性が充分でない傾向がある。

【0060】本発明における高分子電解質のイオン伝導性は、 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ S/cmであることが好ましく、 $10^{-6} \sim 9 \times 10^{-3}$ S/cmであることがより好ましく、 $10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3}$ S/cmであることが特に好ましい。

【0061】本発明の複合電極は、例えば、前記高分子電解質を正極材又は負極材上で架橋し作製することができる。

【0062】上記正極材としては、例えば、 $Li_{1-x}CoO_2$ 、 $Li_{1-x}NiO_2$ 、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ 、 $Li_{1-x}MO_2$ ($0 < x < 1$ 、MはCo、Ni、Mn、Fe等の複合体)、 $Li_{2-y}Mn_2O_4$ ($0 < y < 2$)、 $Li_{1-x}V_2O_5$ ($0 < x < 1$)、 $Li_{2-y}V_2O_5$ ($0 < y < 2$)、 $Li_{1-x'}Nb_2O_5$ ($0 < x' < 1.2$)等の酸化物、 $Li_{1-x}TiS_2$ 、 $Li_{1-x}MoS_2$ 、 $Li_{1-z}NbSe_3$ ($0 < z < 3$)等の金属カルコゲナイド、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物などが挙げられる。

【0063】前記負極材としては、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いることができ、例えば、金属リチウム、アルミ・リチウム合金、マグネシウム・アルミ・リチウム合金等の金属リチウム、AlSb、Mg₂Ge、NiSi₂等の金属間化合物、グラファイト、コークス、低温焼成高分子等の炭素系材料、SnM'系酸化物(M'はSi、Ge、Pb等を示す)、Si_{1-y}M''_yO₂(M''はW、Sn、Pb、B等を示す)等の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、Li₇MnN₄、Li₃FeN₄、Li_{3-3x}Co_xN、Li_{3-3x}Ni_xN、Li_{3-3x}Co_xN、Li_{3-3x}Cu_xN、Li₃BN₂、Li₃AlN₂、Li₃SiN₃等

の窒化物などのセラミックスなどが挙げられる。なお、リチウムイオンを負極材で還元して金属リチウムとして利用する場合は、電子伝導性を有する材料であれば良いので上記には限定されない。

【0064】前記電極は、上記の材料を所定の形状に成形加工することが好ましく、電極の形状としては、例えば、連続体、粉末材料のバインダー分散体等が挙げられる。上記連続体の成形加工方法としては、例えば、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、溶融加工、焼結、圧縮等の成形加工方法が挙げられる。

【0065】前記粉末材料のバインダー分散体の成形加工方法としては、例えば、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成形する成形加工方法等が挙げられる。上記バインダー材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のイオン伝導性高分子、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン(登録商標)系ラテックス等の非イオン伝導性高分子、呉羽化学工業(株)製KF1000などが用いられる。

【0066】また、重合性単量体や架橋剤を添加しておき、成形加工後に重合、架橋させることもできる。さらにバインダーの強度向上、変性等の見地から電子線、γ線、紫外線等の輻射エネルギーを照射することもできる。また、正極及び負極材料の電子移動を行うために電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができ、例えば、集電体を基板として上記成形加工方法で成形し、電極とすることができる。

【0067】本発明の高分子電解質エレメントは、高分子電解質ワニスを支持体上に塗布し、架橋することにより得られる。上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、テフロン等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム、正極材又は負極材をフィルム状にしたものなどが挙げられ、価格、光透過性及び耐熱性の見地からはポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。

【0068】前記支持体は、後に高分子電解質から除去可能であることが好ましく、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質で無いことが好ましい。また、支持体として正極材又は負極材をフィルム状にしたものを使用する場合は、上記表面処理等が施されていてもよい。

【0069】前記支持体の厚みは、1～1000μmであることが好ましく、2～600μmであることがより好ましく、3～300μmであることが特に好ましい。この厚みが1μm未満では機械的強度が低下し、塗工時に支持体が破れるなどの問題が発生する傾向があり、1000μmを超えると光透過性が低下し、また価格が高くなる傾向がある。

【0070】前記塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイ

コート、パーコート、スレーコート等の公知の方法で行うことができる。

【0071】また、高分子電解質層の前記支持体を有する面とは反対側の面に保護フィルムを有することが好ましい。上記保護フィルムとしては、例えば、前記した支持体として例示したもの等が挙げられる。上記保護フィルムは、高分子電解質及び支持体の接着力よりも、高分子電解質層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましい。

【0072】本発明の高分子電解質エレメントを、例えば、そのまま又は保護フィルムをさらに積層してロール状に巻きとって、高分子電解質エレメントロールを得ることができる。

【0073】本発明の複合電極は、上記高分子電解質エレメントを用いて前記正極材又は負極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層し製造することができる。保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、高分子電解質エレメントを正極材又は負極材上に積層する方法等が挙げられる。

【0074】上記積層は加熱しながら行ってもよく、その加熱温度は10～250℃であることが好ましく、20～240℃であることがより好ましく、30～230℃であることが特に好ましい。この加熱温度が10℃未満では高分子電解質層が電極に追従せず、密着性が悪化する傾向にあり、250℃を超えると高分子電解質が分解しベーパーを発生させるため作業上の問題を生じる傾向がある。

【0075】また、前記積層は加圧しながら行ってもよく、その圧力は0.1～1MPaであることが好ましく、0.11～0.95MPaであることがより好ましく、0.12～0.90MPaであることが特に好ましい。圧力が0.1MPa未満では高分子電解質層が電極に追従せず、密着性が悪化する傾向があり、1MPaを超えると高分子電解質層を均一な膜厚で成膜できない傾向がある。

【0076】また、積層性をさらに向上させるために、例えば、正極材又は負極材に予熱処理を行うこともできる。上記加熱は、加熱ロールで加熱することが好ましい。上記加圧は加圧ロールで行うことが好ましい。また、加熱及び加圧の両機能を備えたロールで行うことが生産性見地から好ましい。

【0077】本発明の高分子電解質は、電気化学的デバイスに使用することができる。上記電気化学的デバイスとは、例えば、電気化学的変化によりエネルギーを蓄積、増減、放出等するものであれば特に制限はなく、リチウム電池、ニッケル水素電池、燃料電池等の電池、電気化学センサーなどの電気化学的デバイス等が挙げられる。また、本発明の高分子電解質は、電位差による色調変化を発現することから室内温度調整用の調光ガラス等の調光材料、記録材料などの光電気化学的デバイス、これらを応用した機器などにも応用できる。

【0078】本発明の高分子電解質を用いた電池は、例えば、前記高分子電解質を介して正極材及び負極材が接合することで構成される。また、本発明の高分子電解質を用いた電池は、上記複合電極のうち正極材と負極材との高分子電解質側が密着するようにして積層することで製造できる。上記電池がリチウム電池の場合、電解質塩としてリチウム塩が含有されることが好ましい。この際、電池の正極材及び負極材としてリチウムの吸蔵放出が可能な物質を用いる。上記正極材としては、負極材に対し高い電位を有する材料であれば特に制限がなく、電子伝導性高分子化合物部分が正極活性物質材料として働くためそれ単独で用いてもよい。

【0079】上記電池の形状は、正極材と負極材とが高分子電解質を介して接合した構造を有し、例えば、膜状の構成要素を順次積層した正極材／高分子電解質／負極材を単位としてシート状、ロール状等の構造とすることができ、電池の形態は、コイン型、シート又はフィルム型、円筒型、角型など任意の形態でよい。外装体として、例えば、ポリプロピレン／変性ポリプロピレン／アルミニウムからなるアルミラミネート材で正極材／電解質膜／負極材からなる積層体を挟み込み、シールすることで、可とう性がある薄い電池を製造することができる。また、電池単位の電極同士を並列又は直列に接続した組み電池とすることも可能である。特に、直列接続数によって電圧を増加させることができる特徴を有する。

【0080】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、材料の調合、25℃でのイオン伝導率、初期放電容量及びサイクル特性はアルゴン雰囲気下のグローブボックスで行った。

【0081】＜正極材の作製方法＞セルシード（日本化学工業(株)製コバルト酸リチウム）、LB270（日本黒鉛(株)製黒鉛）及びKF1120（呉羽化学工業(株)製ポリフッ化ビニリデン）を80：10：10体積%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製し、厚み20μmのアルミニウム箔にこの溶液を塗布、乾燥した。合材塗布量は、289g/m²であった。次いで合剤かさ密度が3.6g/cm³になるようにプレスし、1cm×1cmに切断して正極材を作製した。

【0082】＜負極材の作製方法＞カーボトロンPE（呉羽化学工業(株)製非晶性カーボン）及びKF1120（呉羽化学工業(株)製ポリフッ化ビニリデン）とを90：10体積%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製し、厚み20μmの銅箔にこの溶液を塗布、乾燥した。合材塗布量は、98g/m²であった。次いで合剤かさ密度が1.1g/cm³になるようにプレスし、1cm×1cmに切断して負極材を作製した。

【0083】＜実施例1＞攪拌機、還流冷却機、温度

計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた 3 リットルのフラスコに、エチレンカーボネート 1000 g、プロピレンカーボネート 1000 g を加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら 100℃ の温度に加温した。温度が 100℃ 一定になったところでアクリロニトリル 180 g、メチルメタクリレート 30 g、ブチルアクリレート 320 g 及びアゾビスイソブチロニトリル 10 g を混合した液を 3 時間かけてフラスコ内に滴下し、その後 3.5 時間、100℃ で攪拌しながら保温した。3.5 時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル 5 g をプロピレンカーボネート 80 g に溶かした溶液を 10 分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び 4 時間 90℃ で攪拌しながら保温し、さらに室温になるまで 3 時間放置し高分子の溶液 1 を得た。高分子の重量平均分子量は、35,000 であった。

【0084】次に、得られた高分子の溶液を含む表 1 に示した配合で高分子電解質ワニス 1 を得た。得られた高分子電解質ワニスを 25 μ m の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機株式会社製 SX-UI250HQ）で露光量が 1 J/cm² となるように露光して高分子電解質を得た。高分子電解質層の厚みは、60 μ m であった。高分子電解質層の上には、さらに厚み 25 μ m のポリエチレンフィルムを保護フィルムとして張り合わせ、高分子電解質エレメントを得た。また、得られた高分子電解質エレメントを巻き取ることにより高分子電解質エレメントロールを得た。

【0085】得られた高分子電解質エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら上記正極材上にラミネーター HLM-3000（日立エーアイシー（株）製）を用いて下記のラミネート条件下でラミネートし、複合電極を作製した。

ラミネート圧力（シリンダー圧）：0.5 MPa

ラミネート速度：0.8 m/min

【0086】次いで、このようにして得られた複合電極から高分子電解質上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に厚み 40 μ m のリチウム箔を重ね合わせ、0.11 MPa の圧力で固定し電池を作製した。

【0087】＜実施例 2＞攪拌機、還流冷却機、温度計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた 3 リットルのフラスコに、エピコート 152（シエル（株）製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 175）175 g および γ -ブチロラクトン 918 g を加え、2 時間かけて 100℃ に昇温した。そこに、アクリル酸 54 g、メトキノン 0.1 g 及び塩化ベンジルトリエチルアンモニウム 0.3 g の混合液を 1 時間かけて均一に滴下した。滴下後、100℃ で約 10 時間攪拌を続け、さらに 2 時間かけて室温になるまで放置し反応系の酸価を 1 mgKOH/g 以下にした高分子の溶液 2 を得た。

【0088】次に、得られた高分子の溶液を含む表 1 に示した配合で高分子電解質ワニス 2 を得た。次に、得られた高分子電解質ワニス 2 を用いて実施例 1 と同様に高分子電解質エレメントを得た。次に、得られた高分子電解質エレメントを前記正極材上に実施例 1 と同様の条件でラミネート塗布し複合電極を作製した。

【0089】次いで、このようにして得られた複合電極に、3 kw 高圧水銀灯（（株）オーク製作所製、HMW-201B）で 800 mJ/cm² の露光を行ない、高分子電解質エレメント上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記負極材を重ね合わせ、0.11 MPa の圧力で固定し電気化学セルとした。

【0090】＜実施例 3＞攪拌機、還流冷却機、温度計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた 3 リットルのフラスコに、4-4'-ジアニソジフェニルエーテル 80.1 g 及び γ -ブチロラクトン 863 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら室温で 1 時間攪拌した。この溶液に 4-4'-オキシジフタル酸無水物 93.06 g 及び 1,3-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物 42.66 g を加え、室温で 4 時間攪拌した後、70℃ に昇温し、同温度で 8 時間加熱し、その後室温となるまで 3 時間放置し高分子の溶液 3 を得た。得られた高分子の重量平均分子量は、30,000 であった。

【0091】次に、得られた高分子の溶液を含む表 1 に示した配合で高分子電解質ワニス 3 を得た。次に高分子電解質ワニス 3 を 25 μ m の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、90℃ で 5 分間加熱し、高分子電解質層の上には、厚み 25 μ m のポリエチレンフィルムを保護フィルムとして張り合わせることににより高分子電解質エレメントを得た。次に、得られた高分子電解質エレメントを前記負極材上に実施例 1 と同様の条件でラミネート塗布し、複合電極を作製した。

【0092】次いで、このようにして得られた複合電極から高分子電解質上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記正極材を重ね合わせ、0.11 MPa の圧力で固定し電池を作製した。

【0093】＜実施例 4＞攪拌機、温度計、窒素導入管、塩化カルシウム乾燥管のついた還流冷却機を取り付けた 3 リットルのフラスコに、1,4-ブタンジオール 4.5 g、ポリカーボネートジオール（PLACCEL CD-220）198 g、反応溶媒としては蒸留したプロピレンカーボネート 910 g を入れ、充分に窒素置換しながら 2 時間攪拌する。次に、窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗に付け替え、これにヘキサメチレンジイソシアネート 25 g を入れる。かき混ぜながら加熱し、還流が始まったら滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて 1 時間激しく攪拌する。残りは 3 時間にわたって滴下し、さらに 1 時間還流し、2 時間室温まで冷却し高分子の溶液 4 を得た。

【0094】次に、得られた高分子の溶液を含む表2に示した配合で高分子電解質ワニス4を得た。得られた高分子電解質ワニス4を用いて実施例1と同様に高分子電解質エレメントを得た。次に、得られた高分子電解質エレメントを前記正極材上に実施例1と同様の条件でラミネート塗布し複合電極を作製した。

【0095】次いで、このようにして得られた複合電極に、3kw高圧水銀灯（(株)オーク製作所製、HMW-201B）で2J/cm²の露光を行ない、高分子電解質エレメント上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記負極材を重ね合わせ、0.1MPaの圧力で固定し電池を作製した。

【0096】＜実施例5＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を厚み1.5mmのガラス板上に適量垂らし、厚み0.3mmのシリコンゴムスペーサーを介し、もう一方のガラス板で挟み込んだ。次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が1J/cm²となるように露光し、2枚のガラス板から剥がすことにより高分子電解質を得た。また、得られた高分子電解質を上記正極材及び負極材で重ね合わせ、0.1MPaの圧力で固定し電池を作製した。

【0097】＜実施例6＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が63μmとなるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が1J/cm²となるように露光し、複合電極を得た。また、得られた複合電極の高分子電解質側に負極材を密着するように積層し0.1MPaの圧力で固定し電池とした。

【0098】＜実施例7＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が40μmとなるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が1J/cm²となるように露光し、複合電極1を得た。また、高分子電解質ワニス1を上記負極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が40μmとなるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機株式会社製SX-U1250HQ）で露光量が500mJ/cm²となるように露光し、複合電極2を得た。次に得られた複合電極1と複合電極2とのそれぞれ高分子電解質側が密着するように積層し0.1MPaの圧力で固定し電池とした。

【0099】＜実施例8＞実施例4と同様の高分子の溶液を用いて表2に示す高分子電解質ワニス6を作製し上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が55μmとなるように成膜した。次に、超小型電子線照射装置（ウシオ電機(株)製Min-EB labo）で2秒間照射し、複合電極を得た。また、得られた複合電極の高分子電解質側に負極材を密着するように積層し0.1MPaの圧力で固定し電池とした。

【0100】＜実施例9＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が45μmとなるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が2J/cm²となるように露光し、複合電極を得た。また、得られた複合電極の高分子電解質側に負極材を密着するように積層し0.1MPaの圧力で固定し電池を作製し、次に、正極材のアルミネート部及び負極リチウムから銅線によりリード線を取り、ポリプロピレン/変性ポリプロピレン/アルミネートからなるアルミラミネート材で得られた電池を挟み込み、90℃、0.10MPaの圧力でシールしてアルミラミネート電池を得た。

【0101】＜比較例1＞攪拌機、還流冷却機、温度計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた3リットルのフラスコに、プロピレングリコールモノプロピルエーテル2000gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら100℃の温度に加温した。温度が100℃一定になったところでアクリロニトリル180g、メチルメタクリレート30g、n-ブチルアクリレート320g及びアゾビスイソブチロニトリル10gを混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3.5時間、100℃で攪拌しながら保温した。3.5時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル5gをエチレングリコールメチルエーテル80gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90℃で攪拌しながら保温した。さらに室温になるまで3時間かけて放置した。またこの樹脂溶液にメタノール3000gを注入、1時間攪拌しながら樹脂固形分を沈殿させた。さらに1時間かけてメタノールで数回洗った後、100℃で2時間加熱乾燥し、さらに80℃で4時間加熱真空乾燥した。このようにして得られた樹脂の重量平均分子量は、35,000であった。さらに、得られた高分子をエチレンカーボネート1040g、プロピレンカーボネート1040gを加え、10時間かけて攪拌、溶解して高分子の溶液5を得た。

【0102】次に、得られた高分子の溶液を含む表2に示した配合で高分子電解質ワニス5を得た。得られた高分子電解質ワニス5を用いて実施例1と同様に高分子電解質エレメントを得た。得られた高分子電解質エレメントを前記正極材上に実施例1と同様の条件でラミネート塗布し複合電極を作製した。

【0103】次いで、このようにして得られた複合電極に、3kw高圧水銀灯（(株)オーク製作所製、HMW-201B）で800mJ/cm²の露光を行ない、高分子電解質エレメント上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記負極材を重ね合わせ、0.1MPaの圧力で固定し電気化学セルとした。

【0104】＜比較例2＞エルファトケム社製のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（KY

NAR 2820)が20%となるようにジメチルホルムアミドに5時間かけて溶解し高分子の溶液を作製し、50 μ mの厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥機中80℃/15分間及び150℃/20分間の加熱による乾燥を行った。樹脂膜の厚みは、50 μ mであった。さらに、得られた高分子膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がし、80℃で120分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに1時間放置した。次に、得られた高分子

表

子膜を、グローブボックス内で、1M LiPF₆のエチルカーボネート及びジメチルカーボネート(エチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1)溶液に25℃で80分間浸漬し、高分子電解質を得た。また、得られた高分子電解質を上記正極材及び負極材で重ね合わせ、0.11MPaの圧力で固定し電池を作製した。

【0105】

【表1】

1

材 料		高分子電解質 ワニス1	高分子電解質 ワニス2	高分子電解質 ワニス3
(A) 成分	高分子の溶液1	100	—	—
	高分子の溶液2	—	100	—
	高分子の溶液3	—	—	100
	高分子の溶液4	—	—	—
	高分子の溶液5	—	—	—
(B) 成分	BPE-200	15	—	12
	APG-400	—	13	—
(C) 成分	LiBF ₄	9	8	8
光重合 開始剤	KAYACURE BP	3	3	—
	EAB	0.1	0.1	—
熱重合 開始剤	パーヘキシン25B	—	—	0.01
無機 充填材	AEROSIL50	—	2	—
	AL160SG3	—	—	6

【0106】

【表2】

表 2

材 料		高分子電解質 ワニス 4	高分子電解質 ワニス 5	高分子電解質 ワニス 6
(A) 成分	高分子の溶液 1	—	—	—
	高分子の溶液 2	—	—	—
	高分子の溶液 3	—	—	—
	高分子の溶液 4	100	—	100
	高分子の溶液 5	—	100	—
(B) 成分	BPE-200	11	—	11
	APG-400	—	18	—
(C) 成分	LiBF ₄	10	9	10
光重合 開始剤	KAYACURE BP	3	3	—
	EAB	—	0.1	—
熱重合 開始剤	パーヘキシン 25B	—	—	—
無機 充填材	AEROSIL 50	—	—	—
	AL160SG3	—	—	—

【0107】表1及び表2で使用した材料について下記に示す。

BPE-200：EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、新中村化学工業(株)製商品名

APG-400：ポリプロピレングリコール400ジアクリレート、新中村化学工業(株)製商品名

KAYACURE BP：ベンゾフェノン、日本化薬(株)製商品名

EAB：4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、和光純薬(株)製商品名

パーヘキシン 25B：有機過酸化物、日本油脂(株)製商品名

AEROSIL 50：シリカ微粉末、日本アエロジル(株)製商品名

AL160SG3：アルミナ微粉末、昭和電工(株)製商品名

【0108】実施例及び比較例で作製した高分子電解質の機械的強度、膜厚均一性、25℃でのイオン伝導率、及び電池の初期放電容量、サイクル特性を評価した結果、電池作製まで要した時間、排出した有機溶媒の量を以下の方法で評価し、結果を表3、表4及び表5に示す。

【0109】＜機械的強度＞2cm×2cm、の高分子電解質を、折り曲げた時の状態を以下のように評価した。

○：180度折り曲げても割れは生じず、形状を元に戻す弾性を有する

×：45度折り曲げても割れは生じないが、それ以上折り曲げると割れる

＜膜厚均一性＞高分子電解質の膜厚を測定し（ $n=10$ ）、最大値から最小値を引いた値を示した。

【0110】＜25℃でのイオン導電率＞作製した電池の電極間に交流を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて行い、コール・コールプロットの実数インピーダンス切片から計算した。

＜初期放電容量＞電流密度0.02mA・cm²、カットオフ電圧が充電時3.5V、及び放電時が2.0Vの条件で東洋システム(株)製トスカット3100Aシステムを用いて充放電特性評価を行い、放電容量を求めた。なお、測定は25℃で行った。

【0111】＜サイクル特性＞上記充放電を繰り返し行い、初期の放電容量が70%となったサイクル数で表した。

＜電池作製まで要した時間＞高分子の溶液作製から電池作製まで要した時間を測定し、時間で表した。但し、電極の作製時間は含まれていない。

＜排出した有機溶媒の量＞作製した高分子電解質100gに対して、系外へ排出した有機溶媒の量を測定し、gで表した。

【0112】

【表3】
表 3

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
高分子電解質ワニス	高分子電解質ワニス1	高分子電解質ワニス2	高分子電解質ワニス3	高分子電解質ワニス4
機 械 的 強 度	○	○	○	○
膜 厚 均 一 性 (μm)	2	2	2	2
25℃でのイオン導電率 (S/cm)	9×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	7×10^{-4}
初期放電容量 (mAh)	2.9	2.7	2.8	2.0
サイクル特性 (回)	180	100	150	135
電池作製まで要した時間 (時間)	18.5	19.0	21.0	13.0
排出した有機溶媒の量 (g)	1	1	2	1

【0113】

【表4】
表 4

項 目	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
高分子電解質ワニス	高分子電解質ワニス1	高分子電解質ワニス1	高分子電解質ワニス1	高分子電解質ワニス6
機 械 的 強 度	○	○	○	○
膜 厚 均 一 性 (μm)	5	6	4	6
25℃でのイオン導電率 (S/cm)	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
初期放電容量 (mAh)	2.7	2.6	2.7	2.7
サイクル特性 (回)	140	155	140	140
電池作製まで要した時間 (時間)	19.0	20.0	22.0	20.0
排出した有機溶媒の量 (g)	1	1	1	1

【0114】

【表5】

表 5

項 目	実施例 9	比較例 1	比較例 2
高分子電解質ワニス	高分子電解質ワニス 1	高分子電解質ワニス 5	PVdF-HFP 20%溶液
機 械 的 強 度	○	○	○
膜 厚 均 一 性 (μm)	5	2	7
25℃でのイオン導電率 (S/cm)	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
初期放電容量 (mAh)	2.5	2.1	2.5
サイクル特性 (回)	120	120	120
電池作製まで要した時間 (時間)	25.0	36.0	17.0
排出した有機溶媒の量 (g)	1	500	80

【0115】表3、表4及び表5から、本発明になる高分子電解質を用いて特性評価を行った場合（実施例1～実施例9）、本発明の範囲外の方法で高分子電解質を形成させ特性評価を行った場合（比較例1～比較例2）に比べて、電池作製まで要した時間が短く、排出した有機溶媒の量は少ないことが分かった。また、実施例1～実施例9で作製した高分子電解質は、機械的強度に優れ、またそれを用いた電池は25℃でのイオン導電性、及び初期放電容量、サイクル特性に優れていた。特に、実施例1～実施例4の高分子電解質エレメントを用いた高分子電解質は、機械的強度、膜厚均一性に優れ、またそれを用いた電池は25℃でのイオン導電性、及び初期放電容量、サイクル特性に優れていた。また、実施例1で作製した電池は、初期放電容量、サイクル特性に優れ、特に優れた電池であった。

【0116】

【発明の効果】請求項1及び2記載の高分子電解質ワニスは、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項3記載の高分子電解質ワニスは、請求項1又は2記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性が優れる。

【0117】請求項4記載の高分子電解質ワニスは、請求項1、2又は3記載の発明の効果に加え、さらにイオ

ン伝導性が優れる。請求項5記載の高分子電解質ワニスは、請求項1、2、3又は4記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度が優れる。請求項6記載の高分子電解質ワニスは、請求項1、2、3、4又は5記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度に優れる。

【0118】請求項7記載の高分子電解質は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項8記載の複合電極は、界面抵抗が低く、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項9記載の高分子電解質エレメントは、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れ、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。

【0119】請求項10記載の複合電極は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れ、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項11記載の電気化学的デバイスは、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、イオン伝導性、機械的強度、膜厚均一性、高分子電解質と電極との接着性が優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 敏彦

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立
化成工業株式会社山崎事業所内

F ターム(参考) 5G301 CD01 CE01
5H029 AJ11 AJ14 AK01 AK03 AK05
AK16 AL01 AL03 AL06 AL07
AL08 AL11 AL12 AM03 AM05
AM07 AM16 BJ12 CJ11 CJ22
EJ11 HJ11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.